

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 15 JUN 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 26 040.4

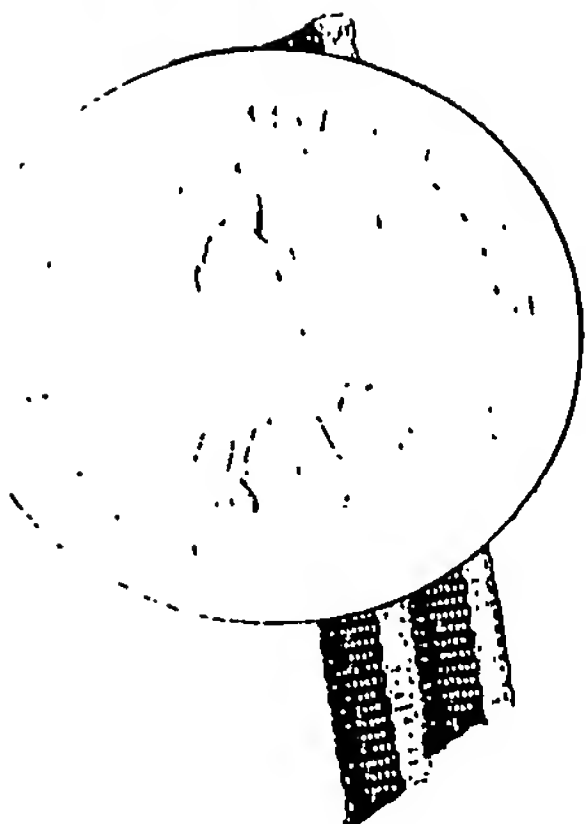
Anmeldetag: 10. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: ROBERT BOSCH GMBH, 70469 Stuttgart/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von keramischen Grün-
folien für keramische Bauteile

IPC: C 04 B, B 28 B, H 01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 27. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

5 ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien für keramische Bauteile

10

Die Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren zur Herstellung von Grünfolien für keramische Bauteile, insbesondere Mehrlagenbauteile nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Stand der Technik

Ein Schwerpunkt in der keramischen Produktionstechnologie liegt in der Entwicklung neuer Verfahren zur Grünlingsherstellung. Beispiele hierfür sind der keramische Spritzguß, das Gel-Casting oder die Near-Net Shape Technologie. Alle Prozesse erfordern den Einsatz großer Mengen organischer Hilfsmittel, wie z.B. Binder, Gleitmittel oder Stabilisatoren, die vor oder während des Sinterprozesses aus den Grünteilen entfernt werden müssen. Dieser Entbinderungsprozess ist zum einen zeit- und kostenintensiv, zum anderen bedingt er Umweltbelastungen durch die entstehenden, zum Teil gesundheitsschädlichen Abbauprodukte.

25 Bindersysteme für keramische Grünfolien auf Basis von Polyacrylaten und -methacrylaten sind bekannt und werden beispielsweise in der Kondensatorindustrie verwendet.

Üblicherweise werden hierbei wässrige Dispersionen von Polyacrylaten für die sehr dünnen Kondensatorfolien (2 – 20 µm) verwendet. Bei Schichtdicken ab etwa 100 µm sind wässrige Systeme wegen der langen Trocknungszeiten nicht mehr wirtschaftlich. Soweit hier Rezepturen mit Acrylatharzen zum Einsatz kommen, leiten sie sich von Polyvinylbutyral (PVB)-Rezepturen ab und es werden die entsprechenden bekannten Dispergatoren wie zum Beispiel Fischöl oder Phosphorsäureester, und Lösungsmittelmischungen wie Ethanol/Toluol eingesetzt.

35 Keramische, insbesondere piezokeramische Bauelemente umfassen mehrere, insbesondere viele Schichten (Vielschicht- oder Mehrlagenbauelemente), sie sind beispielsweise als

- 5 Aktoren in Piezostapeln (Piezostacks) nutzbar, indem durch Spannungsansteuerung eine trägheitsarme mechanische Auslenkung vergleichsweise hoher Kraft erreicht wird, oder als Biegeelement einsetzbar, indem die Spannungsansteuerung eine hohe mechanische Auslenkung geringerer Kraft hervorruft, oder sie gestatten die Erzeugung hoher elektrischer Spannungen beziehungsweise dienen in entsprechenden Vorrichtungen der Detektion
10 mechanischer oder der Erzeugung akustischer Schwingungen.

Bisherige technische Lösungen basieren vorwiegend auf Keramikmassen vom Strukturtyp der Perowskite der allgemeinen Formel ABO_3 , wobei die piezoelektrischen Eigenschaften im ferroelektrischen Zustand zum Tragen kommen. Als besonders vorteilhaft haben sich durch bestimmte Zusätze modifizierte Bleizirkonattitanat-Keramiken, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT), erwiesen. Zwischen den nach typischen Verfahren der Keramik-Folientechnologie hergestellten Keramikschichten befinden sich mittels Siebdruck aufgebraachte Edelmetall-Innenelektroden. Die Edelmetallelektroden gestatten, die im Prozess der Keramikfolienherstellung angewandten Dispergatoren und Binder sowie die weiteren
20 organischen Additive und ebenso die organischen Bestandteile der Siebdruck-Metallpaste aus den Vielschichtstapeln an der Luft durch Depolymerisation und Oxidation thermisch zu eliminieren, so dass anschließend eine Sinterverdichtung bei ca. 1100 bis 1150°C ermöglicht wird, ohne dass Reduktionseffekte, etwa bedingt durch verbliebene-Kohlenstoffreste, wirksam werden, die die Eigenschaften der Keramik infolge von Reduktionsreaktionen negativ
25 beeinflussen.

Die DE 100 62 672 A1 beschreibt piezoelektrische Bauelemente in monolithischer Vielschichtbauweise mit einem Stapel aus mindestens zwei Keramikschichten und einer zwischen zwei Keramikschichten angeordneten Elektrodenschicht, bei dem die
30 Elektrodenschicht Kupfer enthält. Mit diesen kupferhaltigen Innenelektroden gelingt eine praktisch vollständige Entbinderung vor dem Einsetzen der Sinterverdichtung unter Inertbedingungen dadurch, dass man der Inertatmosphäre bei der Entbinderung reichlich Wasserdampf zuführt und nur einen bestimmten Sauerstoffpartialdruck zulässt, der die kupferhaltigen Innenelektroden unversehrt lässt. Dadurch werden die Voraussetzungen
35 geschaffen, dass im Prozess der anschließenden Sinterverdichtung Piezoaktoren mit optimalen Eigenschaftswerten der Keramik erhalten werden, die denen einer unter analogen

- 5 Bedingungen getrennt von der kupferhaltigen Elektrodenschicht oder auch an der Luft gesinterten Piezokeramiksicht der betreffenden Zusammensetzung nicht nachstehen bzw. diese sogar noch übertreffen. Als Binder wird in der DE 100 62 672 A1 eine Polyurethandispersion verwendet.
- 10 Rezepturen für Gießschlicker basierend auf Lösungsmittelmischungen ohne Aromaten, wie zum Beispiel Toluol oder Xylol, und ohne chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Trichlorethylen, sind insbesondere in Kombination mit bleihaltigen Pulvern (z.B. PZT) bisher nicht bekannt.

Vorteile der Erfindung

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass sich keramische Mehrlagenbauelemente wesentlich
- 20 zeitsparender, bei geringeren Temperaturen und somit wesentlich kostengünstiger entbindern lassen.

- Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass mit den erfindungsgemäß hergestellten keramischen Grünfolien aufgebaute keramische Mehrlagenbauelemente mit Kupfer-Innenelektroden in
- 25 Luft entbindert werden können.

Weiterhin ist vorteilhaft, dass der Austrag der beim thermischen Entbindern entstehenden Abbauprodukte schadigungsfrei und vollständig erfolgen kann.

- 30 Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

Ausführungsbeispiele

- 35 Es wird eine verbesserte Rezeptur für einen Gießschlicker auf der Basis von Acrylatmethacrylatcopolymeren zur Herstellung keramischer Grünfolien für keramische

5 Mehrlagenbauteile, insbesondere für Piezovielschichtaktoren, vorgestellt, die ein
zeitsparendes, einfaches und vollständiges thermisches Entbindern von grünen, keramischen
Mehrlagenbauteilen ermöglicht, wobei die maximale Entbinderungstemperatur 350°C nicht
übersteigt. In Verbindung mit der PZT-Keramik ist der vollständige Abbau des Binders bei
10 diesen Temperaturen abgeschlossen. Dies liegt an der katalysierenden Wirkung der PZT-
Oberfläche auf dem Acrylat-Binder. Dabei wird ein Restkohlenstoffgehalt erhalten, der
weniger als 100 ppm beträgt. Der Abbaumechanismus ist überwiegend eine
Depolymerisation. Dabei wird die Struktur der Kohlenstoffkette („backbone“) angegriffen, so
dass hauptsächlich Monomere gebildet und ausgetragen werden. Es kommt dabei kaum zur
Bildung von Pyrolyse-Kohlenstoff.

Die erfindungsgemäße Rezeptur erlaubt weiterhin, keramische Mehrlagenbauteile mit
oxidationsanfälligen, aber kostengünstigen Innenelektrodenmaterialien, wie zum Beispiel
Kupfer, in Luft statt in sauerstoffarmer Atmosphäre schnell und fehlerfrei zu entbindern, ohne
dass eine inakzeptable Oxidation der Elektrodenschichten auftritt.

20 Bei den verwendeten Bindersystemen erfolgt die thermische Zersetzung des Polymers in
erster Linie durch Depolymerisation, was zur Bildung von leichtflüchtigen Monomeren führt,
während-beim Abbau von bisher verwendeten PVB-basierten Systemen zunächst die
Seitengruppen abgespalten und die zurückbleibende Kohlenstoffkette („backbone“) erst bei
25 höheren Temperaturen oxidativ zersetzt wird.

Der bei Verwendung der erfindungsgemäßen Rezeptur erzielte niedrige Restkohlenstoffgehalt
von weniger als 100 ppm ist deshalb besonders wichtig, weil Kohlenstoff bei PZT-basierten
Keramiken als Reduktionsmittel für PbO wirkt. Zusammen mit Kupfer bildet Blei eine
30 niedrig schmelzende Legierung und kann beispielsweise bei PZT-Aktoren mit kupferhaltigen
Innenelektroden zum Aufschmelzen der Elektroden und somit zur Zerstörung des Bauteils
führen.

Die erfindungsgemäßen keramischen Grünfolien für keramische Mehrlagenbauteile werden
35 durch die Verwendung einer neuartigen Rezeptur eines Gießschlickers erhalten, wobei das
Verfahren folgende Schritte aufweist:

5 1) Herstellen einer Dispergatorlösung

Die Dispergatorlösung wird durch Einwiegen und Homogenisieren von Dispergatoren und eines Lösungsmittelgemisches mit einem Anteil von ungefähr 50% Gew.-%, bezogen auf den Gesamtlösungsmittelanteil des Schlickers, hergestellt.

10

Als Dispergatoren haben sich polymere Dispergatoren mit Säuregruppen als vorteilhaft herausgestellt, die ohne aromatische Kohlenwasserstoffe, d.h., ohne unpolare Lösungsmittelanteile eine ausreichende dispergierende Wirkung entfalten. Solche Dispergatoren sind aus der Lackindustrie bekannt, beispielsweise als Disperbyk 102, 110, 111, 140, 142 und 180 (Fa. BYK-Chemie). Die Verwendung von organischen Säuren, vorzugsweise sogenannter Oxasäuren, wie beispielsweise 3,6-Dioxaheptansäure, 3,6,9-Trioxadecansäure, 3,6,9-Trioxaundecandisäure oder Polyglycoldisäuren in Kombination mit den oben genannten komplexen Dispergatoren ist notwendig, um eine optimale Dispergierwirkung zu erzielen. Die Zugabemengen sind abhängig von der BET-Oberfläche des verwendeten PZT-Pulvers (je höher die BET-Oberfläche, desto höher der Anteil an Oxasäure) und bewegen sich im Bereich von 0,5 – 2,0% Gew.-% Wirkstoff, bezogen auf das PZT-Pulver.

20

Der mit der Verwendung der o.g. Dispergatoren einhergehende Verzicht auf aromatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel ist ein entscheidender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da diese Substanzen gesundheitsschädlich und somit kennzeichnungspflichtig sind.

25

Als Lösungsmittel haben sich Mischungen aus niederen Alkoholen, Estern und Ketonen, zum Beispiel Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylacetat, Butylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Methylethylketon, als vorteilhaft herausgestellt, die in ihrer Flüchtigkeit und ihren Anteilen so aufeinander abgestimmt sind, dass sie während des Gießprozesses bei der Trocknung nacheinander schonend ausgetrieben werden können. Ein Beispiel einer solchen Mischung ist die Mischung Ethanol:Butylacetat:Butanol im Verhältnis (Gew.-%) 40:30:30. Andere Mischungen sind jedoch ebenfalls möglich. Der Anteil an Alkoholen ist wegen der Unterstützung der Dispergatorwirkung und der günstigen Beeinflussung des Fließverhaltens

30

35

- 5 des Schlickers unverzichtbar. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn mindestens ein Alkohol in der Mischung enthalten ist.

2) Herstellen einer Binderlösung

- 10 Die Binderlösung wird durch Einwiegen und Homogenisieren von Lösungsmittelgemisch, Binder und Weichmacher vorzugsweise im Verhältnis 70:20:10 hergestellt. Allgemein liegt der Anteil an Lösungsmittel im Bereich von 60-80 Gew.-%, und das Verhältnis zwischen Binder und Weichmacher liegt im Bereich von 55:45 bis 75:25 Gew.-%.

Als Binder werden erfindungsgemäß Acrylatmethacrylatcopolymere, wie zum Beispiel Paraloid B-72 (Fa. Rohm & Haas), Elvacite 2014, 2042, 2043, 4021 (Fa. Lucite International) verwendet, die die o.g. Vorteile (Entbinderungstemperatur $< 350^{\circ}\text{C}$, Restkohlenstoffgehalt < 100 ppm) aufweisen.

- 20 Als Weichmacher werden bevorzugt esterbasierte, phthalatfreie Weichmacher eingesetzt, da diese ein günstiges Abbauverhalten beziehungsweise einen günstigen Einfluss auf das thermische Entbinderungsverhalten der keramischen Mehrlagenbauteile ausüben. Darüber hinaus sind phthalatfreie Weichmacher gesundheitlich unbedenklich. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester der Zitronen- und Adipinsäure, beispielsweise Tributylcitrat, 25 Triethylcitrat, Acetyltributylcitrat, Bis-2-Ethylhexyladipat und Isononyladipat erwiesen.

3) Herstellen eines Vorschlickers (erste Dispersion)

- 30 Durch Einwiegen eines keramischen Pulvers, insbesondere eines PZT-Pulvers und der in Schritt 1 hergestellten Dispergatorlösung im Verhältnis 70:30 bis 90:10 Gew.-%, abhängig von der Konzentration der Binderlösung, vorzugsweise 85:15 Gew.-%, Homogenisieren und Deagglomerieren in einer Schwing- oder einer Ringspaltmühle mit ZrO_2 -Mahlkörpern über eine Zeitdauer von 0, 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 3 Stunden, wird eine erste Dispersion (Vorschlicker) hergestellt.

5 4) Herstellen des Gießschlickers (zweite Dispersion)

Die in Schritt 3 hergestellte erste Dispersion (Vorschlicker) und die Binderlösung aus Schritt 2 werden im Verhältnis von 70:30 bis 90:10 Gew.-%, vorzugsweise 80:20 Gew.-% eingewogen, homogenisiert und in einer Schwing- oder einer Ringspaltmühle mit ZrO_2 -
10 Mahlkörpern über eine Zeitdauer von 0,1 bis 5 Stunden, vorzugsweise 1 Stunde deagglomert.

5) Fertigstellen des Gießschlickers (zweite Dispersion) und Einstellen der Rheologie

Mit einer Vakuumpumpe werden aus dem in Schritt 4 hergestellten Gießschlicker (zweite Dispersion) Luft und leichtflüchtige Lösungsmittelanteile gleichzeitig entfernt und die Viskosität für das Gießen auf einer konventionellen Foliengießanlage, vorzugsweise nach dem bekannten Doctor-Blade-Verfahren, eingestellt. Dabei wird ein Rührbehälter evakuiert unter Bewegen des Schlickers mit einem Rührwerk und Temperieren auf Raumtemperatur.
20 Die Viskosität wird bei einer Scherrate von 6,8 l/s auf einen Wert von 1500 bis 4000 mPas eingestellt, vorzugsweise auf 2000 mPas.

Der Vorteil der mit den nach dem obigen Verfahren erhaltenen Grünfolien aufgebauten Mehrlagenbauteile liegt vor allem darin, dass sie sich im Vergleich zum Stand der Technik
25 wesentlich zeitsparender, bei geringeren Temperaturen und somit wesentlich kostengünstiger entbindern lassen.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass Mehrlagenbauteile, insbesondere Piezovielschichtaktoren auf PZT-Basis, mit im Vergleich zu Edelmetallen (Pt, Ag, Pd und
30 Kombinationen daraus) oxidationsanfälligeren, aber kostengünstigeren Innenelektroden, beispielsweise aus passiviertem Kupfer, wegen der geringeren Entbinderungsdauer und –temperatur in Luft entbindert werden können. Bisher sind hier lange (3 Tage und mehr), komplizierte, regelaufwendige und somit teure Entbinderungsprozesse unter Inertbedingungen (Stickstoff und/oder H_2 und/oder H_2O) erforderlich. Der Prozessaufwand
35 wird aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens wesentlich geringer.

- 5 Noch ein weiterer Vorteil besteht darin, dass beim thermischen Entbindern unschädliche Abbauprodukte entstehen, die vollständig ausgetragen werden können. Es resultieren damit Restkohlenstoffgehalte von weniger als 100 ppm.

5 ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien für keramische Bauteile

10

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien für keramische Bauteile, insbesondere Mehrlagenbauteile, gekennzeichnet durch die Schritte:

a) Herstellen einer Dispergatorlösung durch Homogenisieren eines oder mehrerer Dispergatoren in Kombination mit einer organischen Säure in einem Lösungsmittelgemisch;

20

b) Herstellen einer Binderlösung durch Homogenisieren des Lösungsmittelgemisches aus Schritt a), einem oder mehreren Acrylatmethacrylatcopolymeren als Binder und einem oder mehreren Weichmachern;

c) Herstellen einer ersten Dispersion durch Homogenisieren eines keramischen Pulvers und der Dispergatorlösung und anschließendes Deagglomerieren;

25

d) Herstellen einer zweiten Dispersion durch Homogenisierung der ersten Dispersion und der Binderlösung; und

e) Entfernen von Luft und leichtflüchtigen Lösungsmittelanteilen aus der zweiten Dispersion.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergatoren polymere Dispergatoren mit Säuregruppen verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Säure Oxasäuren verwendet werden.

35

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxasäuren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3,6-Dioxaheptansäure, 3,6,9-Trioxadecansäure, 3,6,9-

5 Trioxaundecandisäure und Polyglycoldisäure.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Estern und Ketonen, wobei das Lösungsmittelgemisch mindestens einen Alkohol enthält.

10

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylacetat, Butylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat und Methylethylketon.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine thermische Zersetzung des Binderpolymers durch Depolymerisation erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ein esterbasierter, phthalatfreier Weichmacher ist.

20

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ein Ester der Zitronen- oder Adipinsäure ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tributylcitrat, Triethylcitrat, Acetyltributylcitrat, Bis-2-Ethylhexyladipat und Isononyladipat.

25

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Pulver ein PZT-Pulver ist.

30

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Pulver und die Dispergatorlösung im Verhältnis zwischen 70:30 bis 90:10, vorzugsweise im Verhältnis 85:15 homogenisiert werden.

35

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Dispersion und die Binderlösung im Verhältnis zwischen 70:30 und 90:10, vorzugsweise

5 im Verhältnis 80:20 homogenisiert werden.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen von Luft und leichtflüchtigen Lösungsmittelanteilen aus der zweiten Dispersion gleichzeitig mit Hilfe einer Vakuumpumpe erfolgt.

10

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Binder zu Weichmacher im Bereich von 55:45 und 75:25, vorzugsweise bei 67:33 liegt.

16. Verwendung der keramischen Grünfolien nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Piezovielschichtaktoren.

5 ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien für keramische Bauteile

10 Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien für keramische Bauteile, insbesondere keramische Mehrlagenbauteile vorgestellt. Zunächst wird eine Dispergatorlösung durch Homogenisieren eines Dispergators in einem Lösungsmittelgemisch hergestellt. Anschließend wird eine Binderlösung durch Homogenisieren eines Lösungsmittelgemisches, einem Binder aus Acrylatmethacrylatcopolymer und einem Weichmacher gebildet. Nach dem Herstellen einer ersten Dispersion durch Homogenisieren eines keramischen Pulvers und der Dispergatorlösung und anschließendes Deagglomerieren wird eine zweite Dispersion durch Homogenisierung der ersten Dispersion und der Binderlösung und anschließendes Entfernen von Luft und leichtflüchtigen Lösungsmittelanteilen aus der zweiten Dispersion gebildet.

25

30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.